



AUSGEGEBEN AM

31. JULI 1941

 REICHSPATENTAMT  
 PATENTSCHRIFT
 3677

№ 708889

KLASSE 12<sup>o</sup> GRUPPE I 03St 52782 IVd/12<sup>o</sup>
 Studien- und Verwertungsgesellschaft m. b. H. in Mülheim, Ruhr  
 Verfahren zur Herstellung flüssiger Kohlenwasserstoffe durch katalytische Reduktion  
 von Kohlenoxyd

Patentiert im Deutschen Reich vom 8. November 1934 an

Patenterteilung bekanntgemacht am 26. Juni 1941

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung flüssiger Kohlenwasserstoffe durch katalytische Reduktion von Kohlenoxyd, bei welchem als Kontaktapparat ein Rohrsystem 5 verwandt wird, dessen waagerechte und von einer der Temperaturregelung dienenden Kühlflüssigkeit, z. B. Öl, durchflossene Röhre von einem festen Katalysator umschlossen werden. Bei der Durchführung der katalytischen 10 Reduktion des Kohlenoxyds zu höheren Kohlenwasserstoffen ist es unbedingt erforderlich, durch Wärmezufuhr oder Wärmeabfuhr die Temperatur im Reaktionsraum konstant zu halten, zu welchem Zweck man die eingebauten Röhre durch eine die Temperatur 15 regelnde Kühlflüssigkeit durchströmen läßt.

Versuche, diesen Anforderungen durch die Anwendung von aus runden Röhren gebildeten Wärmeaustauschvorrichtungen zu entsprechen, sind fehlgeschlagen, weil die sich hierbei ergebenden starken Differenzen der Abstände zu einer ungleichmäßigen Unterteilung des Reaktionsraumes und damit zu die Reaktion störenden Temperaturdifferenzen 25 führen.

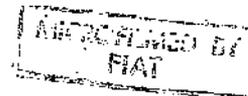
Ein weiterer Nachteil runder Röhre besteht in der durch die runde Rohrform verursachten Hemmung der Bewegung der Reaktionsteilnehmer. Hierbei ist der Umstand 30 besonders ungünstig, daß die runde Rohrform die Bildung von Brücken durch die körnige

Katalysatormasse begünstigt, so daß ein Einfüllen der festen Stoffe von oben und ein Abziehen von unten zur Erhaltung eines fortlaufenden gleichmäßigen Betriebes erschwert 35 wird.

Es sind ferner Wärmeaustauschvorrichtungen bekannt, die aus einem System gegen-einanderversetzter oder parallel nebeneinanderliegender flacher Profilröhre von be- 40 spielsweise elliptischem Querschnitt bestehen, die außerdem mit aus rechteckigen Blechtafeln gebildeten Rippen versehen sind, um den Wärmeübergang zu verbessern. Diese Vorrichtungen sind jedoch nicht zur Durch- 45 führung katalytischer Gasreaktionen verwandt worden.

Gegenstand des Patents 672731 ist es, statt waagerechter runder Röhre solche von abgeflachten (elliptischen, rechteckigen oder rhombischen) Querschnitten zu verwenden, wie 50 diese für andere Zwecke, z. B. zum Aufbau von Wärmeaustauschern, bereits bekannt sind. Die Anwendung solcher abgeflachter Rohr- 55 formen bei der Herstellung von Apparaten zur Ausführung exotherm verlaufender katalytischer Reaktionen hat außer ihren bekannten wärme- und strömungstechnischen Vorteilen die weitere günstige Wirkung, daß der Re- 60 aktionsraum gleichmäßig aufgeteilt wird und die oben geschilderte Brückenbildung der festen Katalysatormasse vermieden wird, wenn

28317



man die Abstände der Rohre und ihre Querschnitte verhältnismäßig klein wählt.

Bei Reaktionen von großer Temperaturempfindlichkeit muß man diese abgeflachten Rohre mit außerordentlich geringen Abständen nebeneinander anordnen, so daß bei für den Großbetrieb bestimmten Apparateinheiten die Zahl der Einzelrohre außerordentlich groß wird, wodurch wiederum der Größe der Apparateinheiten gewisse Grenzen gesetzt werden. Andererseits kann auch die Aufteilung des Reaktionsraumes durch Verringerung der Rohrabstände nur bis zu einer gewissen, nicht für alle Reaktionen ausreichenden Grenze getrieben werden, weil zwischen den durch Einwalzen oder Einschweißen in Rohrböden oder Endkammern zu befestigenden runden Rohrenden gewisse Mindestabstände nicht unterschritten werden dürfen.

Apparate mit abgeflachten Rohren stellen auch insofern noch keine vollkommene Lösung dar, als sich etwa durch Selbsterhitzung in der Kontaksubstanz bildende Reaktionsnester nach der Seite hin, d. h. parallel zur Rohrachse unbegrenzt fortpflanzen und die Gleichmäßigkeit der Reaktion stören können.

Erfindungsgemäß wird diesen Nachteilen dadurch abgeholfen, daß die abgeflachten Rohre mit derart angeordneten rechteckigen Rippen versehen werden, daß der Reaktionsraum durch die Wandungen der Rohre einerseits und die Rippenflächen andererseits in parallele senkrechte Schächte mit im wesentlichen ebenflächigen oder annähernd ebenflächigen Wandungen aufgeteilt wird. Die Anwendung dieser Rippen bei abgeflachten Rohren bringt den bedeutsamen Vorteil mit sich, daß man die Abstände der Rohre ohne Beeinträchtigung der Gleichmäßigkeit des Reaktionsverlaufes vergrößern kann. Dadurch wird der Apparat bedeutend leichter, billiger und einfacher in der Herstellung. Auch wird man dadurch in die Lage versetzt, Apparateinheiten größerer Abmessungen zu schaffen und dadurch die Wirtschaftlichkeit für Großbetriebe zu erhöhen.

Die Querschnitte der gebildeten Schächte kann man durch Änderung der Abmessungen von Rohren und Rippen sowie des Rohrabstandes in hohem Maße den spezifischen Anforderungen der Synthese mehrgliedriger Kohlenwasserstoffe anpassen.

Die Verwendung von Rippenrohren, auch mit je nur ein Rohr umfassenden, rechteckigen aneinanderstoßenden Rippen, zum Bau einer zur Durchführung der katalytischen Kohlenoxydreaktion bestimmten Vorrichtung ist aus »Brennstoffchemie«, Bd. 13 (1932), S. 466, bekannt. Doch handelt es sich hierbei um runde Rippenrohre, die sich für die Durchführung der Benzinsynthese als noch

ungeeigneter erwiesen haben als runde Glattrohre. Setzt man auf runde Glattrohre Rippen auf, so wird nämlich die ohnehin schon starke Neigung zur Bildung von Brücken durch die Rippenflächen noch weiter verstärkt. Man hätte daher die Verwendung von Rippen für derartige Zwecke grundsätzlich bereits aufgegeben. Die Erfindung beruht aber auf der Erkenntnis, daß die Verwendung von Rippen bei abgeflachten Rohren nicht nur möglich, sondern sogar außerordentlich vorteilhaft ist. Eine Brückenbildung kann im Gegensatz zu den Verhältnissen bei runden Rippenrohren nicht eintreten, weil die gebildeten Schächte allseitig von im wesentlichen ebenflächigen Wandungen begrenzt sind. Diese Schächte sind naturgemäß nicht allseitig geschlossen, sondern es sind den Abständen übereinander angeordneter Rohre entsprechende Ausnehmungen vorhanden, welche den Reaktionsteilnehmern eine gewisse Ausweichmöglichkeit geben. Hierbei haben die Wandungen der abgeflachten Rohre wegen ihres großen Krümmungsradius praktisch die gleiche Wirkung wie die völlig ebenflächigen senkrechten Wandungen der Rippenflächen selbst.

Die Verwendung von runden Rippenrohren ist für sehr temperaturempfindliche Reaktionen auch deshalb nicht möglich, weil die Rippen die ohnehin schon starke Ungleichmäßigkeit der Unterteilung des Reaktionsraumes durch die Wärmeübertragungsfläche noch weiter steigern, und zwar dadurch, daß der Abstand der Kanten dieser Rippen von der Rohroberfläche sich innerhalb weiter Grenzen fortlaufend ändert. Demgegenüber haben die Kanten der Rippen von abgeflachten Rohren im wesentlichen überall gleiche Entfernung zur Rohroberfläche, wodurch gleichmäßige Wärmeaustauschverhältnisse in angrenzenden Schichten des Reaktionsraumes geschaffen werden.

Die Verwendung von Rippen bei abgeflachten Rohren hat noch einen weiteren Vorteil, der bei runden Rohren nicht in Betracht kommt.

Werden die abgeflachten Glattrohre im Rahmen eines Verfahrens benutzt, welches die Verwendung eines umlaufenden, unter Druck stehenden Mediums zur Regelung der Temperaturen voraussetzt, so können die Seitenwandungen des abgeflachten Rohres unter Veränderung der für die Reaktion erforderlichen Abstände auseinandergedrückt werden. Dieser Nachteil wird bei Aufsetzung von Rippen durch die dadurch bedingte Versteifung verhindert.

Auch werden die abgeflachten Rohre durch die aufgesetzten Rippen erst für solche Verfahren verwendbar gemacht, bei welchen die die Rohre umspülenden Reaktionsteilnehmer,

insbesondere Gase, einen höheren Druck besitzen als das die Rohre durchfließende Medium. Würden in solchen Fällen die Rippen fehlen, so würde der äußere Überdruck die abgeflachten Rohre zusammendrücken.

Überhaupt wird durch die Rippen eine gegenseitige Abstützung der Rohre bewirkt, welche verhindert, daß etwa unter dem Druck des die Rohre umschließenden festen Reaktionsteilnehmers eine Durchbiegung in Richtung der kleinen Achse eintritt. Derartige Erwägungen spielen bei runden Rippenrohren naturgemäß keine Rolle.

Das Achsenverhältnis des abgeflachten Rohrquerschnitts ist verschieden zu wählen, und zwar ist zweckmäßig die in der Richtung der Bewegung der Reaktionsteilnehmer verlaufende lange Achse der abgeflachten Rohre mehrfach größer als die kurze Achse zu wählen.

Die Rippen benachbarter Rohre kann man zweckmäßig allseitig aneinanderstoßen lassen, so daß gewissermaßen durchgehende Leitwände entstehen, die eine gute Führung der Kontaktmasse beim Einfüllen und Abziehen bewirken. Außerdem ergibt sich dadurch die bereits erwähnte wünschenswerte Abstützung des Rohrsystems unter Versteifung der einzelnen Rohre.

Eine besonders günstige Rippenanordnung erhält man, wenn die Rippenrohre in bei Wärmeaustauschern bekannter Weise derartig gegeneinander versetzt werden, daß die Rippen zweier in der Strömungsrichtung der Reaktionsteilnehmer aufeinanderfolgender Rohre in Höhe der kleinen Mittelachse eines Rohres der benachbarten Reihen zusammenstoßen. Diese Versetzung bringt hier die besondere Wirkung mit sich, daß die durch die senkrechte Entfernung übereinanderliegender Rohre bedingten seitlichen Öffnungen der senkrechten Schächte gegeneinander versetzt werden.

Die Befestigung der runden oder ebenfalls abgeflachten Rohrenden kann durch Einschweißen oder Einwalzen in gemeinsame Rohrböden oder Endkammern erfolgen. Die Rippen können mit den sie tragenden Rohren durch strammes Aufziehen, durch Aufschrumphen in der Hitze, durch Überziehen mit Metallen, z. B. Zink oder Zinn, oder durch elektrische Widerstandsschweißung verbunden werden.

In der Zeichnung ist ein Ausführungsbeispiel des Apparates schematisch dargestellt.

Hier sind stark abgeflachte, waagrecht und parallel verlaufende Rohre 1 von versetzter Anordnung benutzt. Die Rohre sind mit rechteckigen, verhältnismäßig schmalen Rippen 2 von weiten Rippenabständen, z. B. 10 bis 15 mm, versehen, welche allseitig an-

einanderstoßen. Durch die abgeflachten Seitenwände der Rohre 1 einerseits und die Rippenflächen andererseits werden senkrecht nach unten gerichtete Schächte 3 gebildet, in welche die Kontaksubstanz von oben eingeführt wird. Das Abziehen erfolgt nach unten, und zwar kontinuierlich oder periodisch. Die flachen Rohre werden von einem der Temperaturregelung dienenden Medium, z. B. Öl, durchflossen, während das Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisch in senkrechter Richtung z. B. von oben nach unten durch die eingefüllte Katalysatormasse hindurchtritt.

Die Erfindung wird darin erblickt, daß aus der Fülle der an sich bekannten Wärmeaustauschvorrichtungen eine bestimmte Vorrichtung ausgewählt wurde, die den besonderen Bedingungen bei der Reduktion des Kohlenoxyds zu aliphatischen Kohlenwasserstoffen genügt. Bei dieser katalytischen Reaktion liegen insofern besondere Bedingungen vor, als sie in einem besonders hohen Maße temperaturempfindlich ist. Bei der technischen Durchführung der Benzinsynthese bereitet es die größten Schwierigkeiten, die Reaktions-temperatur im gesamten Ofen in dem erforderlichen Ausmaß konstant zu halten. Die zulässige Temperaturdifferenz beträgt weniger als 2°, und der Reaktionsverlauf wird schon bei einer geringfügigen Temperaturerhöhung völlig verändert, indem an Stelle mehrgliedriger aliphatischer Kohlenwasserstoffe alsdann vorwiegend oder ausschließlich Methan gebildet wird. Die erforderliche weitgehende Temperaturkonstanz wird durch die Anwendung eines aus flachen Profilrohren bestehenden Röhrensystems erreicht, welches zur Erzielung eines noch besseren Wärmeüberganges von der Kontaktmasse auf die in den Rohren strömende Kühlflüssigkeit mit Rippen versehen ist. Die in den Apparat eingefüllte Katalysatormasse bildet Schichten von weitgehend gleicher und geringer Dicke von z. B. 10 bis 15 mm, wodurch eine genügend schnelle Wärmeabfuhr aus der Katalysatormasse zu den Kühlrohren hin ermöglicht wird. Um den großtechnischen Anforderungen zu genügen, muß der Kontaktapparat ferner so beschaffen sein, daß das Ein- und Ausfüllen der Katalysatormasse keine Schwierigkeiten bereitet. Alle diese Erfordernisse werden bei der Anwendung der im vorhergehenden beschriebenen, aus flachen Profilrohren bestehenden und mit senkrechten Rippen versehenen Vorrichtung erfüllt.

#### PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Herstellung flüssiger Kohlenwasserstoffe durch katalytische Reduktion des Kohlenoxyds unter Regelung

5 der Temperatur mittels eines Systems von waagrecht über- und nebeneinander parallel angeordneten, von einer Kühlflüssigkeit durchflossenen Rohren, die mit zahlreichen senkrecht zur Rohrachse stehenden, je nur ein Rohr umfassenden Rippen versehen sind, zwischen denen der feste

Katalysator eingefüllt ist, dadurch gekennzeichnet, daß man ein an sich bekanntes Rohrsystem verwendet, dessen waagrechte Rohre abgeflacht, mit ihrer längeren Querschnittsachse in Richtung der Gasströmung gestellt und mit aneinanderstoßenden rechteckigen Rippen versehen sind.

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen

001482

Zu der Patentschrift 708889

Kl. 12o Gr. 103

Fig. 1.

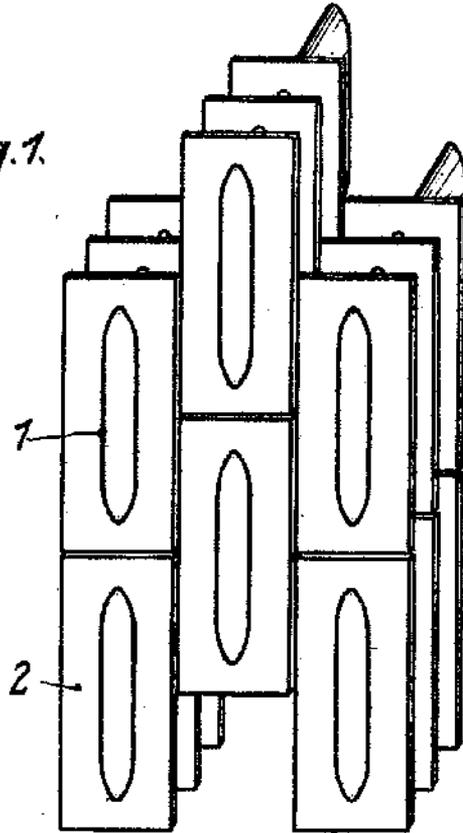


Fig. 2.

